

# Spectre infrarouge du composé d'addition benzoate de methyle-TiCl<sub>4</sub>

Autor(en): **Mori, B.G. / Cassimatis, D. / Susz, B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 4

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738519>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La valeur de  $P_{\text{cycl}}$  peut donc être prise comme valeur limite supérieure de cette radiation.

Exemple: Injections à  $10^5$  ev.

$$P_{\text{cycl.}} \sim 3 \cdot 10^4 \text{ ev/s.}$$

### § 6. *Limitation diamagnétique.*

Evaluons le champ  $B_D$  dû à la vitesse macroscopique  $\omega$   
 $I = \frac{Ne}{2c\tau}$  puisque  $\omega = \frac{1}{2} \omega_c$ .

Si tout ce courant passait par une spire à distance  $\bar{R}$ , le champ au centre serait:

$$B_D = \frac{2\pi I}{\bar{R}} = \frac{\pi Ne}{\bar{R}\tau c}.$$

Il faut

$$B_D \ll B \rightarrow B \gg \frac{\pi Ne}{\bar{R}c\tau}$$

$$N \ll \frac{m^2 c^3 \nu}{e^3 B}.$$

Exemple:  $N \ll 8 \cdot 10^{16}$  particules/cm.

### BIBLIOGRAPHIE

1. SPITZER, L., *Physics of fully ionized gases*, 1956.
2. LINHART, J. C., *Plasma Physics*, 1960.
3. MIYAMOTO, A possible fusion reactor. *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 438.

### Séance du 1<sup>er</sup> décembre 1960

**B. G. Mori, D. Cassimatis et B. Susz.** — *Spectre infrarouge du composé d'addition benzoate de méthyle-TiCl<sub>4</sub>.*

Bien que certains complexes d'addition du tétrachlorure de titane avec des substances organiques carbonylées aient suscité l'intérêt

des chimistes depuis longtemps [1] et que plusieurs aient été préparés [2], la littérature ne semble pas mentionner de composé Benzoate de Méthyle-TiCl<sub>4</sub>.

Cependant, si ce composé d'addition peut être isolé à l'état pur, l'étude de son spectre de vibration contribuera à déterminer la nature de la liaison qui assure sa stabilité. En rapport avec d'autres études de même nature entreprises dans notre laboratoire [3], nous nous sommes attachés à la préparation et à l'étude de l'absorption infrarouge de ce corps.

#### *Préparation du composé benzoate de méthyle-TiCl<sub>4</sub>*

Ce composé étant très sensible à l'humidité atmosphérique, nous l'avons préparé dans une cage à gants, dont l'air est desséché, par mélange de quantités stoechiométriques des deux constituants, en utilisant le benzène comme dissolvant de préparation. La réaction est immédiate et exothermique; il se sépare une poudre cristalline jaune, qui est filtrée à l'abri de l'humidité sur plaque frittée, puis séchée sous pression réduite. Le point de fusion, très net, se place à 150° C, il a été déterminé avec un thermomètre corrigé et à l'aide de l'appareil selon Tottoli (Büchi). L'analyse élémentaire confirme la composition stoechiométrique du type 1:1 indiquée plus haut, soit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,TiCl<sub>4</sub>.

	Trouvé	Calculé
C	29,6%	29,47%
H	2,6%	2,46%
Cl	41,8%	44,39%
Ti	14,8%	14,97%

#### *Absorption infrarouge.*

Le composé d'addition étant pratiquement insoluble dans les dissolvants organiques habituels (benzène, hexane, tétrachlorure de carbone, acétone, dioxane), nous avons enregistré le spectre IR à l'état solide et l'avons comparé avec celui du benzoate de méthyle.

L'emploi de dispersifs, nujol, perfluorocarbone et hexachlorobutadiène, s'est révélé nécessaire pour obtenir une bonne résolution.

La modification essentielle du spectre infrarouge du composé d'addition vis-à-vis de celui du benzoate de méthyle est la disparition ou l'affaiblissement d'intensité des bandes d'absorption situées à 1720, 1280 et 1111  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont associées à la présence du groupe carbonyle  $\text{C} = \text{O}$  et des liaisons  $\text{C} - \text{O}$ .

On observe par contre une nouvelle région d'absorption intense entre 1650 et 1525  $\text{cm}^{-1}$ , présentant plusieurs maxima, et une bande nouvelle intense située à 1335  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau I).

TABLEAU I.

Interprétation	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3, \text{TiCl}_4$		
	Liquide	dispersé dans nujol	Dispersé dans hexachlorobutadiène	Dispersé dans perfluorocarbone
$\nu(\text{C} = \text{O})$	1720 FF	1725 ff	1726 ff	—
noyau benzénique $\nu(\text{C} \cdots \text{O} \rightarrow)$	1605 mf 1585 f	1625 } 1595 } 1565 }	absorption du dispersif	1625 1595 1565
$\delta(\text{CH}_3)$	1456 mF 1438 mF	nujol		1455 sh 1445 mF
$\nu(\text{C} - \text{O} -)$	1316 m 1280 FF	1335 F 1305 m 1270 mf	1335 1308 1275	absorption du dispersif
$\nu(-\text{O} - \text{C})$	1111 F 1100 sh  1028 m 965 m 935 sh  823 m 805 sh	1130 1100 1095  935  845 785	1130 1110 1095	
$\delta(\text{CH}_3)$ rock	708 FF	708 FF	708 m	

Ceci est en accord avec les travaux de Susz et Chalandon [4] et de Paoloni et collaborateurs [5] sur les composés d'addition des cétones avec les accepteurs électroniques et ceux de Terenin et collaborateurs [6] sur les composés acétate d'éthyle-TiCl<sub>4</sub> et formiate de propyle-TiCl<sub>4</sub>. Nous pensons donc avoir donné une nouvelle preuve, et cette fois pour le cas d'un ester aromatique, de la fixation de l'accepteur sur le groupe — COO — de l'ester, très probablement par une liaison dative C  $\vdash$  O  $\rightarrow$  Métal. En effet, notre interprétation des spectres fait état d'un abaissement de la fréquence de vibration de valence  $\omega$  (C = O) = 1720 cm<sup>-1</sup> de l'ester benzoïque, qui se retrouve dans la région 1650 — 1525 cm<sup>-1</sup> citée ci-dessus. La valeur numérique de cet abaissement peut se comparer à celle du composé acétophène-TiCl<sub>4</sub> (type 1:1) [7], soit  $\Delta\omega = -120$  cm<sup>-1</sup>. Une valeur identique est aussi donnée par Bistrov et collaborateurs [8] pour le composé acétate d'éthyle-TiCl<sub>4</sub>. La fréquence carbonyle perturbée se superpose partiellement pour le benzoate-TiCl<sub>4</sub> aux fréquences benzéniques 1605 et 1585 cm<sup>-1</sup>, mais la région d'absorption nouvelle la plus intense se situe à 1565 cm<sup>-1</sup>; si elle correspond effectivement à  $\omega$  (C  $\vdash$  O  $\rightarrow$ ), l'abaissement observé est ici  $\Delta\omega = -155$  cm<sup>-1</sup>.

Notre travail exclut également, comme les derniers auteurs cités l'ont aussi remarqué à propos des formiates-TiCl<sub>4</sub>, l'interprétation de la bande 1565 cm<sup>-1</sup> comme témoin d'une double liaison carbone-carbone due à une tautomérie de forme énolique.

La bande d'absorption située à 708 cm<sup>-1</sup>, interprétée par le « rocking » du groupe méthyle, demeure très intense dans le composé d'addition. Ce groupe n'est donc pas sensiblement perturbé. Il en est de même des bandes caractéristiques des dérivés aromatiques. La perturbation due l'addition de l'acide de Lewis apparaît ainsi localisée sur les liaisons C = O et C — O, sans se transmettre au reste de la molécule.

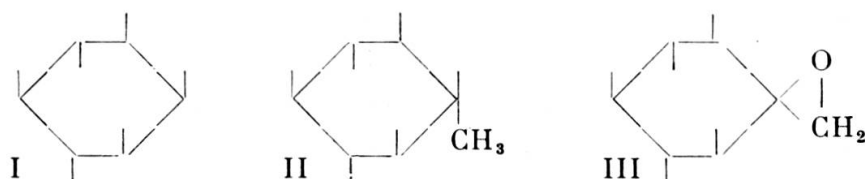
1. BERTRAND, A., *Bull. Soc. chimique de Paris*, Paris, 33, 403 (1880).
2. CULLINANE, N. M., S. J. CHARD et D. M. LEYSHON. *J. chem. Society*, 1952, pp. 376 et 788.
3. CASSIMATIS, D. et B. P. SUSZ, *Helvetica Chimica Acta*, 43, 424 et 852 (1960).
4. SUSZ, B. P. et P. CHALANDON, *Helvetica Chimica Acta*, 41, 697 et 1332 (1958).
5. Voir par exemple L. PAOLONI et C. B. MARINI-BETTOLO, *Gazzetta chim. Italiana*, 89, 1972 (1959).

6. TEREININ, A. N., V. N. FILIMONOV et D. S. BISTROV, *Izvestia Acad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. phys., 22, 1100 (1958).
7. SUSZ, B. P. et A. LACHAVANNE, *Helvetica Chimica Acta*, 41, 634 (1958).
8. BISTROV, D. S. et W. FILIMONOV, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 131, 338 (1960).

*Université de Genève.  
Laboratoire de Chimie physique.*

**W. H. Schopfer, Th. Posternak et Mlle D. Wüstenfeld. —**  
*Recherches sur les fonctions et le métabolisme du méso-inositol. I. L'effet morphogénétique de ce facteur sur une Levure, Schizosaccharomyces pombe.*

Nous savons que le ms-inositol (I) est facteur de croissance pour la Levure *Schizosaccharomyces pombe*. A la dose de 10  $\gamma$  pour 10 cc de milieu de Pennington il détermine le développement optimal de la culture.



Deux dérivés de cyclitols, l'isomytilitol (IM) (II) et l'oxyde de méthylène-pentahydroxycyclohexane-1, 3, 5/4, 6 (OM) (III) [1], agissent comme antagonistes particulièrement efficaces du ms-inositol et inhibent le développement de la culture. Avec notre milieu, 700  $\gamma$  d'OM déterminent une inhibition de  $\pm 50\%$ , à 29°. Jusqu'à l'inhibition maximum, le ralentissement de la multiplication cellulaire est fonction de la dose d'OM ou d'IM [2].

L'examen microscopique des cultures aux différents stades d'inhibition par OM atteste que la forme des cellules est profondément modifiée. Au lieu d'être courtes, cylindriques à bouts arrondis, elles sont fortement allongées, quelquefois fusiformes et présentent parfois des ramifications. Les caractères classiques de *S. pombe* ne sont plus reconnaissables. En présence de l'anti-inositol un début de forme mycélienne prend naissance. On sait d'ailleurs que cette espèce manifeste, selon les conditions de culture, une tendance naturelle à former un mycélium ou un pseudo-mycélium [3].